

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭57—41377

⑫ Int. Cl.³

識別記号

序内整理番号

⑬ 公開 昭和57年(1982)3月8日

C 23 F 7/00

7537—4K

発明の数 5

B 05 D 3/10

7048—4F

審査請求 未請求

(全 16 頁)

⑭ 被覆組成物および被覆方法

⑮ 特 願 昭56—109929

⑯ 出 願 人

カー・ドライブ37729

⑰ 出 願 昭56(1981)7月14日

フツカー・ケミカルズ・アンド

優先権主張 ⑱ 1980年7月14日 ⑲ 米国(US)

・プラスチック・コーポレー

⑳ 168811

ション

㉑ 発 明 者 ガリー・エイ・レツジ

アメリカ合衆国ミシガン州マジ

アメリカ合衆国48077ミシガン

ソン・ハイツ・ステプエンソン

州スターリング・ハイツ・ハツ

・ハイウェイ32100

㉒ 代 理 人 弁理士 秋元輝雄 外 1 名

明 細 書

1 発明の名称

被覆組成物および被覆方法

2 特許請求の範囲

(1) pH 5 以下を有する酸性で水性のクロムを含有しない組成物であつて、少くともそれぞれ 1 ppm の濃度で、金属表面と接触せしめられた場合にこの金属の表面に耐食性を与えるのに十分な量の溶解性ハフニウム、ふつ化合物および植物性タンニンを含む組成物。

(2) ハフニウム濃度が 1 から 100 ppm であることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記載の組成物。

(3) ふつ化合物から F : Hf の重量比において少くとも 1 : 1 で存在することを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記載の組成物。

(4) さらに結晶または酸塩化物を含むことを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記載の組成物。

(5) さらにりん酸塩化合物を含有することを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記載の組成物。

(6) りん酸塩濃度が少くとも 10 ppm であることを特徴とする特許請求の範囲第 5 項に記載の組成物。

(7) タンニン濃度が少くとも 25 ppm であることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記載の組成物。

(8) さらにタニンを酸またはタンニン酸化合物を含有することを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記載の組成物。

(9) さらにジルコニウム化合物を含有することを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記載の組成物。

(10) ハフニウム濃度がジコニウム濃度以上であることを特徴とする特許請求の範囲第 9 項に記載の組成物。

(11) さらにチタン化合物を含有することを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記載の組成物。

- (12) ハフニウム濃度がタタニウム濃度以上であることを特徴とする特許請求の範囲第 11 項に記載の組成物。
- (13) さらにリチウム化合物を含有することを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記載の組成物。
- (14) さらに樹脂化合物を含有することを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記載の組成物。
- (15) さらに少くとも一種の酸性またはアルカリ性 pH 調整剤を含有することを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記載の組成物。
- (16) 金属表面上に耐食性のペイント受容性皮膜を形成せしめるためのクロムを含まない方法であつて金属表面を pH 5 以下であり少くともそれぞれ 1 ppm の可溶性ハフニウムおよびフッ化物を含有する水性の酸性組成物と皮膜形成に十分な時間および温度において接触せしめる方法。
- (17) pH が 3.5 以下であることを特徴とする特許請求の範囲第 16 項に記載の方法。

- (25) さらに溶解したタンを含有する組成物であることを特徴とする特許請求の範囲第 16 項に記載の方法。
- (26) 処理済みの金属表面が酸、塩素およびアルミニウムから成る部類から選択せられることを特徴とする特許請求の範囲第 16 項に記載の方法。
- (27) 接触時間が 0.1 秒ないし 10 分であることを特徴とする特許請求の範囲第 16 項に記載の方法。
- (28) 接触時間が約 2 秒ないし 1 分であることを特徴とする特許請求の範囲第 27 項に記載の方法。
- (29) 溶液濃度が少くとも 70°F (21°C) であり溶液の温度以下であることを特徴とする特許請求の範囲第 16 項に記載の方法。
- (30) 濃度が約 100 および 160°F (40°C ~ 71°C) であることを特徴とする特許請求の範囲第 27 項に記載の方法。
- (31) 金属表面を特許請求の範囲第 1 項に記載の

- (18) pH が 2 以下ではないことを特徴とする特許請求の範囲第 16 項に記載の方法。
- (19) ハフニウム濃度が約 100 ppm であることを特徴とする特許請求の範囲第 16 項に記載の方法。
- (20) F : Hf の重量比が少くとも 0.64 : 1 であるようにふつ化物を含有することを特徴とする特許請求の範囲第 16 項に記載の方法。
- (21) さらにりん酸塩化合物を含有することを特徴とする特許請求の範囲第 16 項に記載の方法。
- (22) さらに電荷性タンニン化合物を含有する組成物であることを特徴とする特許請求の範囲第 16 項に記載の方法。
- (23) タンニン濃度が少くとも 1 ppm であることを特徴とする特許請求の範囲第 16 項に記載の方法。
- (24) さらに溶解したジルコニウムを含有する組成物であることを特徴とする特許請求の範囲第 16 項に記載の方法。

- 組成物と接触せしめ、ついでこの表面にペイントを施すことから成る金属表面の処理方法。
- (32) 水により希釈して金属表面処理用操作液を調製するための水性濃縮液であつて、ハフニウム、ジルコニウムおよびこれらの混合物から成る部類から選択せられる金属イオン約 0.1 ないし約 2 重、ふつ化物イオン約 0.035 ないし約 2.1 重、硝酸塩イオン約 0.025 ないし約 5 重、りん酸塩イオン約 0.009 ないし約 1.8 重、ほう素約 0.00295 ないし約 0.59 重、EDTA 約 0.039 ないし約 0.78 重、タンニンとして計算したタンニン化合物約 0.0135 ないし約 2.7 重およびアンモニア約 0.125 ないし約 2.5 重を濃縮液において含有する水性溶液から成る濃縮液。
- (33) 減金属イオン約 0.15 ないし約 0.25 重、ふつ化物イオン約 0.5 ないし約 0.9 重、硝酸塩イオン約 0.35 ないし約 0.65 重、りん酸塩イオン約 0.15 ないし約 0.25 重、ほう素約 0.04 ないし約 0.08 重、EDTA 約 0.06 ないし約

- 0.1%, 該タンニン化合物約0.2ないし約0.55%およびアンモニア約0.2ないし約0.5%を含むことを特徴とする特許請求の範囲第42項に記載の水性緩蝕液。
- (34) 該金属イオン約0.2%, ふつ化物イオン約0.71%, 硫酸塩イオン約0.5%, りん酸塩イオン約0.18%, ほう素約0.0588%, EDTA約0.078%, 該タンニン化合物約0.57%およびアンモニア約0.25%を含むことを特徴とする特許請求の範囲第32項に記載の水性緩蝕液。
- (35) 該金属イオンがジルコニウムから成ることを特徴とする特許請求の範囲第34項に記載の緩蝕液。
- (36) 水で希釈して金属表面処理用の塗布液を形成せしめるための水性緩蝕液であつて、重量基準でヘンニウム、ジルコニウムおよびこれらの混合物から成る部類から選択せられた金属イオン約0.1ないし約2%, ふつ化物イオン約0.0355ないし約7.1%およびタンニ部第36項に記載の緩蝕液。
- (45) pH5以下であり、ジルコニウム、ふつ化物および植物性タンニンを少くともそれぞれ1ppmの量において、かつ金属表面と接触せしめた際に金属表面に耐食性を付与せしめるに十分な量において溶解している炭性の水性でクロムを含まない組成物。
- (46) 該ジルコニウムが約4ないし約100ppmの量において含有せられることを特徴とする特許請求の範囲第45項に記載の組成物。
- (47) 該ふつ化物がF⁻、Zn²⁺重量比において少くとも12.5:1の比率において含有せられることを特徴とする特許請求の範囲第45項に記載の組成物。
- (48) 該タンニンがタンニン酸としての重量基準で少くとも25ppmの量において含有せられることを特徴とする特許請求の範囲第43項に記載の組成物。
- (49) 該タンニンがタンニン酸としての重量基準で約500ppm以下の量で含有せられることを特徴とする特許請求の範囲第43項に記載の組成物。
- (50) さらに硫酸塩イオン約0.025ないし約5%を含むことを特徴とする特許請求の範囲第36項に記載の緩蝕液。
- (51) さらにりん酸塩イオン約0.009ないし約18%を含むことを特徴とする特許請求の範囲第36項に記載の緩蝕液。
- (52) さらにほう素約0.00295ないし約0.59%を含むことを特徴とする特許請求の範囲第36項に記載の緩蝕液。
- (53) さらに金属イオン封鎖剤を約0.0039ないし約0.78%を含むことを特徴とする特許請求の範囲第36項に記載の緩蝕液。
- (54) 該金属イオン封鎖剤がEDTAであることを特徴とする特許請求の範囲第40項に記載の緩蝕液。
- (55) さらにアンモニウム約0.125ないし約25%を含むことを特徴とする特許請求の範囲第36項に記載の組成物。
- (56) 追加的に、りん酸塩イオンが約10ないし約200ppmの量で含有せられることを特徴とする特許請求の範囲第48項に記載の組成物。
- (57) 該りん酸塩イオンが約25ないし約75ppmの量で含有せられることを特徴とする特許請求の範囲第48項に記載の組成物。
- (58) 該りん酸塩イオンが約45ないし約55ppmの量で含有せられることを特徴とする特許請求の範囲第48項に記載の組成物。
- (59) ジルコニウム約50ppm、ふつ化物約180ppm、タンニン酸としての重量基準約70ppmのタンニン、りん酸塩イオン約50ppmを含有し、該組成物のpHが約3ないし約4.5であることを特徴とする特許請求の範囲第48項に記載の組成物。
- (60) 追加的に硫酸塩イオンを含有することを特徴とする特許請求の範囲第43項に記載の組成物。

- (53) 追加的にタン化合物を含有することを特徴とする特許請求の範囲第43項に記載の組成物。
- (54) 追加的にリナラム化合物を含有することを特徴とする特許請求の範囲第43項に記載の組成物。
- (55) 追加的にはうま化化合物を含有することを特徴とする特許請求の範囲第43項に記載の組成物。
- (56) 炭ほうま化化合物がふつ化ほう炭から成ることを特徴とする特許請求の範囲第55項に記載の組成物。
- (57) カルシウム、マグネシウムおよび鉄から成り、硬水塩類の少くとも一部を酸化するのに十分な量の金属イオン錯錯剤を追加的に含有することを特徴とする特許請求の範囲第43項に記載の組成物。
- (59) 該金属イオン錯錯剤がEDTAから成ることを特徴とする特許請求の範囲第57項に記載の組成物。

環境上好ましくない化合物の抽出水準を低減せしめるための規制により、従来の金属処理産業において用いられていたクロムおよびりん酸塩含有処理化合物に代えて、クロム化合物を含まない他の代替物が要求せられてきた。たとえば、米特許第4,017,334号においては耐性な皮膜形成性成分としてりん酸塩、ふつ化合物、タンおよびタンニンを含むアルミニウム皮膜に対する水性処理組成物が開示せられている。米特許第4,054,666号においては金属処理用の水性のタンニン含有組成物が開示せられている。米特許第3,682,713号および第3,964,936号においてはジクロロニウムおよびふつ化合物を含むアルミニウム処理組成物が開示せられている。

アルミニウム表面、特に引き抜き強化せられたアルミニウム製飲料容器の表面処理に際しては、該容器の表面に実質的に無色でその皮膜と溶融する食品または飲料物の風味を悪化しないような防食性保護皮膜を施すことが重要である。この皮膜は密着性であり、かつ引き続いて適用

- (59) 混和的に約10ないし約200 ppmのりん酸塩イオンおよび一定の遊離ふつ化合物濃度を供給しうるふつ化合物イオンを含有することを特徴とする特許請求の範囲第43項に記載の組成物。
- (60) 金属表面を特許請求の範囲第43項、第44項、第45項、第46項、第47項、第48項、第49項、第50項、第51項、第52項、第53項、第54項、第55項、第56項、第57項、第58項または第59項において記載した水性で酸性の組成物と所望の皮膜を生成せしめるに十分な温度および時間とわたつて接触せしめる工程から成る耐食皮膜生成方法。

5. 発明の詳細な説明

この発明は鉄、鋳鉄またはアルミニウムのような金属表面の物性を改良するためのものである。特に金属表面に有機性または油性皮膜を生成し易いような密着性の防食皮膜を生じしめるための改良せられた金属表面処理組成物ならびにその方法に関する。

するペイント、ワニス、ラッカー等の皮膜を受け入れ易いものであることがまた重要である。通常、アルミ容縁を処理した後には罐の外表面を研磨し、ついで外側面はワニスで仕上げられるが、容器の内部面は何等の有機質仕上げも施されない。したがって、容器内部外側面がもつ唯一の保護層は化学皮膜である。

皮膜に対して要求せられる諸性質は様々せられる物品の最終用途に応じて各種各様である。特に次のようなものである。

1. 金属表面に対する皮膜の密着性。
2. 皮膜表面に対する引き続く上塗り（ペイント、ワニス、ラッカー等）の密着性。
3. 上塗り以前の強度の耐食性。
4. 上塗り層の耐食性。
5. 皮膜の有色または無色性。
6. 該皮膜または上塗りと接触する食品または飲料に及ぼす風味特性。
7. 皮膜の光澤。
8. 皮膜均一性。

9 歳少限の許容特性が得られるための皮膜厚さ。

10 被覆済み金属物品の成膜性。

11 金属表面外装のエツティングまたはその他の色み。

被覆特性以外に腐蝕産物および希釈した処理剤組成物の安定性、溶接時のし易さおよびエネルギー消費量もまたプロセス運転上の関心事である。

容器は、たとえばビールのような飲料で充填しシールした後、密封後、バクテリア除去のために殺菌するのが普通である。通常、この殺菌操作は充填済みの密封容器を約 150 ないし 約 160° (66~71°C) に加熱した熱水中に約 30 分間浸すことによつて達成される。この殺菌操作は容器のウレシ仕上げ外側面にはなんらの影響も及ぼさないが、ウレシ仕上げを施さない容器の底部側面に対して多くの場合著しい変色作用を及ぼし著だ好ましくない。

通常品質検査上化学処理済み容器の試料をス

ボットの的に高圧試験にかけて化学処理の適性を確認するのが普通である。通常この試験は一本の化学処理済み容器をマッフル炉中で 1000°F (538°C)、5 分間放置する。皮膜が満足である場合には暗い金色の生成によりこれを肉眼で確認できる。従来公知の皮膜はマッフル試験の多くの場合において、正確な品質検査を可能ならしめるほどの肉眼上の変色が生成しない場合が多い。

かかる容器の化学処理に際しては生成した化学皮膜が美観的に無色であつて引き続いて適用せられる洗剤皮膜およびウレシ仕上げの価値を損じないことが望ましい。従来公知の方法による被覆方法の大部分は、被覆溶液中での容器処理がラインの停止その他により特に長引くような場合に、好ましくない灰白色が皮膜上に生成する。

この発明による水性の酸性被覆組成物およびその方法は従来公知の組成物および方法にともなう多くの欠点が無く、引き続き加工せられ

る有機質仕上げに対して受容性であるような実質的に無色で密着性の防食性保護皮膜をアルミニウム表面上に生成せしめ、かつその組成および方法は比較的短時間に所望する皮膜厚を形成し、これにより金属処理の処理量ならびに効率の増加を達成せしめるものである。

この発明の利点と進歩性は、その必須成分としてハフニウム、ジルコニウムおよびこれらの混合物から成る部族から選択せられた溶解金属イオン、ふつ化物イオンおよび好ましくは高可溶性の炭酸性タンニン化合物を、アルミニウム表面上に耐食性で密着性の皮膜を形成せしめるに十分な量において含有する水性の酸性の処理組成物を調製することによつて達成せられる。ハフニウムおよびまたはジルコニウムイオンは少くとも約 1 ppm ないし 5000 ppm またはそれ以上；ふつ化物イオンは少くとも約 1 ppm ないし約 5000 ppm またはそれ以上；および炭酸性タンニン成分は約 1 ppm 好ましくは少くとも約 25 ppm ないし該水性の酸性溶液中におけるタ

ンニン化合物の溶解度相当量以下の範囲量において含有される。

この発明による処理溶液の pH は酸性側に維持せられなければならない。pH 5 以下、好ましくは少くとも pH 2 において最良の結果が得られる。水性の酸性溶液中における金属イオンがハフニウムまたは主にハフニウムから成る場合では pH 3.5 以下が好ましい。溶液中の金属イオンがジルコニウムまたは主にジルコニウムから成る場合の pH は約 3 ないし約 4.5 が好ましい。

この発明の好ましい実施態様によれば、モノアンセニウムホスフェートの形態でホスファートイオンを該水性の酸性処理溶液中に導入して、高い溶解度での長時間のアルミニウム表面処理に際しての化学皮膜の変色または炭化現象を効果的に抑制するものである。

追加的金属イオンとしてチタン、リチウムまたはこれらの混合物もまた溶液中に添加しうる。しかしながら、かかる任意の金属イオンの存在はこの発明の利点を達成せしめるための必須要

件ではない。

この発明による方法の選案によれば、清浄なアルミニウム表面を、上記の水性で酸性の被覆組成物と約室温（70°F, 21°C）ないし沸点以下、好ましくは約100°F（38°C）ないし約160°F（71°C）の温度範囲において約0.1秒ないし約10秒以下、好ましくは約2秒ないし約1分の時間希にわたって接触せしめることにより被覆する。皮膜の形成は溶液度、溶液および被覆時間の関数であり、従って溶液および/または温度が増加する場合にば所望の皮膜を得るための被覆時間がそれに応じて短縮できる。

この発明のその他の利益と進歩性は実施例にともなつて述べた好ましい実施例等の記載により明瞭になろう。

この発明において提案せられる組成によれば、水性の酸性被覆組成物は必須成分として、ハフニウム、ジルコニウムおよびこれらの混合物から成る部類から選択せられた金属イオンの一定有効量、ふつ化物イオンおよび良好な溶解性のタン

ニ化合物を含有する。ジルコニウムイオンは水性酸性媒体中で可溶性であり、被覆溶液に対する成分として支障を及ぼさないような形態のジルコニウム化合物により溶液中に導入する。たとえば、好ましい良好な可溶性ジルコニウム化合物としてはふつ化ジルコニウム、アンモニウムおよびアルカリ金属ふつ化ジルコネート、ふつ化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウムその他である。たとえば、カリウムふつ化ジルコネート（ $2\text{K}_2\text{ZrF}_6$ ）のようなアルカリ金属ふつ化ジルコネートの使用は溶液中にジルコニウムおよびふつ化物イオンを同時に導入しうるので好ましい。ジルコニウムイオンの濃度は約1ppmの低濃度ないし5000ppmおよびそれ以上の広範囲に及ぶが約4ppmないし約100ppmの範囲が好ましい。特に好ましいジルコニウムの濃度は約50ppmである。

この発明に用いるハフニウム源は水性酸性媒体に可溶であつてこの被覆液に対して支障を及ぼさない、いかなるハフニウム化合物でも良い。

かかるハフニウム化合物の諸例は Handbook of Chemistry and Physics, 55版, CRC Press Inc., Cleveland, Ohio (1974) 中に記録せられている。好ましいハフニウム源はハフニウムオキサイドならびにハフニウムの塩酸もしくはハフニウムの硫酸またはハフニル硝酸塩、ハフニルふつ化物もしくはハフニル塩化物である。かかるハフニウム化合物は少なくとも1ppmのハフニウム含有量を与えるように添加されなければならない。好ましくは、4および100ppm範囲の濃度のハフニウムを与えるように添加する。

この被覆溶液はハフニウムイオンまたはジルコニウムイオンのそれぞれ単一およびこれらの混合物を含有しうる。金属イオンの混合物を用いる場合には、混合物の全濃度が前述の範囲以内になければならない。この発明の好ましい実施例において、処理溶液はジルコニウムイオンまたは主にジルコニウムイオンを含有する。

ふつ化物イオンは、ふつ化金属またはこの

アルカリ金属もしくはアンモニウムの単一もしくは重ふつ化物塩のような単一ふつ化合物の形態またはほう素、けい素、チタン、ジルコニウムおよびその他の元素を伴つた複合ふつ化物塩もしくはその塩のような複合ふつ化合物の形態で組成物中に添加される。ふつ化物濃度は約1ppmないし6000ppmまたはそれ以上、好ましくは約4ないし約100ppmの範囲である。特に好ましくは約60ppmである。最適なふつ化物イオン濃度は共存するハフニウムおよびまたはジルコニウムイオンの含有量との関係において調節するのが好ましい。金属イオンがジルコニウムである場合には、ふつ化物：ジルコニウムの重量比は少なくとも約1.25：1であることが好ましい。金属イオンがハフニウムである場合には、F：Hfの重量比は少なくとも0.64：1であることが好ましい。ふつ化物イオン濃度の最高限度はアルミニウム表面上好ましくないエッチングが生起する濃度以下に制限せられる。このふつ化物濃度の上限は被処理アルミニウム

炭素の性質、分子量および処理時間の関数である。

この説明による好ましい濃度においては、該溶液はハフニウムおよび/またはジルコニウムイオンおよびふつ化物イオン以外に溶解性の植物性タンニン化合物を含有する。現時点では、タンニン剤の化学については完全には解明されていない。このタンニン剤は植物界に広く分布している水溶性の複雑な有機化合物の大部類から成っている。これらのタンニン剤に共通する性質は、いずれもが溶液中からゼラチンを沈降させかつ溶液中のカラーゲンおよびその他の蛋白と結合して凝を形成させることである。すべてのタンニン抽出物は多価フェノール性物質の混合物を含有し、通常これらと共にある種の糖類を含有する。これらの糖類がタンニンの必須組成成分をなすものかどうかはこれ迄のところ明らかではない。タンニン類に関しては、

Encyclopedia of Chemical Technology, 第2版, Kirk - Othmer; XI (1967) 503 - 541頁 および The Chemistry and Technology

of Leather, Reinhold Publishing Corporation, New York, 98-220頁 (1956) 中に詳細に記載されている。

一般にタンニン類は分子量400ないし約5000の多価フェノール物質から成ることが解明されている。これらのタンニン類は非揮発性および加水分解生成物が可溶性であるか否かにより“加水分解型”または“縮合型”に区分けされる。通常抽出物は混合物であり加水分解型および縮合型の両方を含んでいる。タンニン抽出物においては全く類似のものはない。タンニン抽出物の主原料はアカシア、マンダローブ、オーク、ユーカリ、樺、松、甜根および櫟の樹皮；クブラチオ、チエスナツソ、オークおよびウルンティ、カンチおよびターキッシュの樹幹；ミロバランズ (myrobalans)、グロウニア、ジビロビ、テエラ (tera)、およびアルカロワバの果殻；シユーワツタおよびゲンビーアのような葉類およびカネイダリおよびバベルメーののような根類である。

“植物性タンニン”なる用語は前記の有機タンニン類を、クロム、ジルコニウムおよびその他の含有する無機性タンニン物質から区別するために用いられる。植物性タンニンの中でも加水分解型、縮合型およびこれらの混合物のいずれもが常法調剤において好ましく用いられる。

植物性タンニンをを用いる場合には、好ましくは少なくとも1 ppm、さらに好ましくは少なくとも25 ppmないし溶液中への化合物の濃度以下であつて上限濃度として約500 ppm以下の濃度で用いられる。特に好ましいタンニン化合物の濃度は約70 ppmである。

当該調剤による処理溶液の pH は酸性値になるように調節しなければならぬ。最良の結果は pH 3 以下、好ましくは少なくとも pH 2 以下に達成される。金属イオンがハフニウムまたはジルコニウムである場合の pH は少なくとも2であり、3.5 以下が好ましい。処理溶液中の金属イオンがジルコニウムまたは主としてジルコニウムである場合の pH は少なくとも3

ないし4.5 が好ましい。ハフニウムおよび/またはジルコニウムおよびふつ化物成分を供給するために用いた原料化合物いかなるものであっても pH 調節を必要としないような適正範囲内の pH に加えらる。一方で pH の調節を要する場合に、通常 pH 調節に使用されるような無機または有機化合物のいずれもが用いられる。これらの中で代表的な物はふつ化水素酸、硝酸、硝酸およびりん酸のような無機酸ならびにアルカリ金属およびアルミニウムの水酸化物、炭酸塩、酸塩炭酸塩、酸化物およびリン酸などである。

当該説明による発明によつて得られる皮膜の、二の特性を定性的に示すために、その他の補助材料を組成物中に含有せしめることがある。これらの補助材料としては弱酸塩化合物、りん酸塩化合物、くえん酸塩化合物およびチタジ、リチウムを含む化合物または弱酸塩化合物である。これらの補助材料の使用量はごく僅かである。

上記の補助材料の中では、りん酸塩イオンが

任意にかつ好んで用いられその濃度は約10ないし約200ppm、好ましくは約25ないし約75ppmであり、最も好ましくは約45ないし約55ppmである。浴中にりん酸塩イオンを存在させると長い処理時間の後に起る化学皮膜の着色または酸化現象を防止でき、かつマツフル鋼試験で処理する際のアルミニウム膜上に発生する着色の深さおよび強さを改良できることが分つた。しかしながら、浴中にりん酸塩イオンが存在すると殺菌工程中において、ワニス仕上げをしていない容器底部表面に着色をひき起すことが分つており、従つてかかる着色が望ましくない場合には浴中に遊離のふつ化物イオンを共存させてかかる着色を防ぐことが必要である。りん酸塩濃度約10ppm以下ではラインが休止した場合のような時間的過剰処理に起因する着色の防止効果は減少し、かつマツフル鋼試験中における色相変化が減少するので通常好ましくない。一方で、約200ppm以上のりん酸塩イオン濃度は不動態膜ならびに被覆作用が減少す

るを得られ、かつ殺菌処理間における着色を防止するための遊離ふつ化物含有量との相関関係は容易に作成できる。かかるmvの判読は浴の実用的制御を単純化するのに役立つ。たとえ、pH約3.7を有するりん酸塩イオン含有の好適な浴は、 H_2SO_4 (100%) 4907ppm、NaFとして添加せられた F^- 40ppmおよび NH_4HF_2 として添加せられた558ppmの F^- を含有する標準溶液よりmvとして検出された場合のmvの読みが約-3.0mvであるような濃度で遊離のふつ化物を供給することにより得られる。遊離のふつ化物濃度に対応する適切なmvの読みは好適な結果を達成するための簡単な英検によつていづれの解に対して也容易に確立できる。

遊離ふつ化物は被覆反応中にアルミニウムイオンと錯化物を形成して消滅するので、これを増強するために遊離ふつ化物源を供給する場合にふつ化得る素体を浴中に添加することが好ましい。

この説明による最も好ましい浴組成物は約

るもので好ましくない。さらに、かかる高濃度のりん酸塩濃度は殺菌工程中での処理表面の着色を避けるために遊離のふつ化物含有量を増加せしめなければならない。りん酸塩イオン濃度は約25ないし約75ppmの好ましい範囲以内である場合に最速の結果が得られると同時に、商業生産における生産制御が容易になる。前記したように、浴中のふつ化物濃度は浴に含まれるハフニウムおよび/またはジルコニウムイオンの濃度との関連で、金属イオンの各1モルに対して化学量論的に少なくとも6モルのふつ化物を与えるように制御される。殺菌工程中での着色防止のために浴中へ追加するふつ化物の量はりん酸塩濃度の調整としての遊離ふつ化物含量を与えるように制御する。浴中の遊離ふつ化物濃度は、通常特殊なふつ化物イオン電極を用いて浴成分の特定組成および濃度ならびにpHに応じて変動するミリボルト(mv)の判読により測定する。実質的に一定のpHを有するいづれの場合浴に対しても、mvの測定値と、浴操作

50ppm濃度のハフニウムおよび/またはジルコニウムイオン、約180ppmの金ふつ化物イオン、タンニン酸としての重量比基準率約70ppmのタンニンおよび約50ppm濃度のりん酸塩イオンを含有する。

この発明による組成物は主としてアルミニウム、亜鉛または鉄から成る表面を処理するのに用いられる。吹き付け塗布、ローラー塗布、浸し塗りまたはフランドイングなど、処理層被と金属表面を被覆せしめるための公知のいづれの方法も採用できる。

処理時間と処理時間および被覆厚さは相互依存性である。通常、高濃度と短時間とは好むてよい。さらに、被覆時間は適用手段に応じていくぶん変わる。典型的な被覆時間は1秒ないし10分、好ましくは2秒および1分の間である。たとえ、飲料用アルミニウム容器の処理に際しては、生産設備および生産条件は通常約10秒ないし約30秒、通常20秒の処理時間にセツトされている。たとえ、押し出し品

のようなアルミニウム物品の処理に際しては、より長時間溶融せしめるのが好ましく、その結果処理溶液の温度および/または濃度はそれだけ減少できる。

被処理表面へ施す処理溶液は室温(70°F、21°C)ないし溶液の沸点以下、好ましくは約100°F(37°C)ないし約160°F(71°C)の温度範囲である。アルミニウム容器の処理にあつては、室温範囲約100°F(37°C)ないし約120°F(49°C)が典型的である。

露出部食試験

処理済みの無食装アルミニウム表面の変色斑成性を評価するために、いわゆる“露出部食試験”を行ない被処理品におけるアルミニウム容器の無食装底部外面の暴露をシミュレートする。このために、取組工場で用いる典型的な水組成物をまねて食塩8.24ppm、重炭酸ソーダー220ppm、水調整剤2180ppmを含む脱イオン水で1:1にした水溶液を調整した。使用した水調整剤はデュボイス社(DuBois Chemicals

Inc.)から指定銘柄DuBois 915として提供されている特許製品であり、5.8重Na₂Oの全アルカリ性を示し、分析によればナトリウム過硫酸、炭酸塩、トリエタノールアミンおよびドデシルフェニルポリエタレングリコールを含有している。T.R.-4テスト溶液と呼称する前記の試験溶液を用いる試験方法は、処理済みの無食装容器をこの溶液で一定時間、すなわち30分間、一定温度すなわち150°F±5°F(65.6°C±2.8°C)に維持しながら処理することから成る。ついで、該物品を取り出して水洗し、乾燥して肉眼で変色を観察する。試験物品は評点1(さびまたは変色なし)ないし評点10(暗い金色ないし所患変色または著しく不均一な表面まだら)度の序列をつける。評点1ないし評点4はアルミニウム容器表面において腐蝕的に許容せられる食塩評価であり、評点5ないし評点10は不合格である。

洗剤浸せきベイント付着性試験

この試験は有機質仕上げと被覆処理済素材

との間の密着性の評価である。仕上げ表面を標準の1重洗剤溶液中に浸漬状態で15分間または30分間浸せきし、水洗水ですすぎ、被覆目次の切り込みをつけ(目の数約64個/平方インチ)次いで乾燥する。スコツタ透明テープ(#610)を被覆目部分に貼って引きはがし、テープにより除去またははく離されたベイントの量を観察する。結果を“優”(100%付着)、“良”(95%+付着)または“不良”(95%付着以下)として表示する。

水洗せきベイント付着性試験

この試験はベイント塗装表面を洗剤溶液のかわりに水洗水中に150°F(62°C)において10分間浸せきすること以外は上記の方法と同様に行う。

この説明の改良せられた組成物ならびに方法を説明するために、つぎに代表的な実施例を示す。これらの実施例は単に説明の目的のためのものであり、ここに記載しかつ付随する特許請求の範囲に記されたようなこの発明の範囲をな

らる限定するものでないことは明らかである。次の実施例に記載したこの被覆溶液を用いる処理工程は、非界面活性剤を含んだ炭酸クレーニンタ溶液によりアルミニウム製飲料用容器を洗浄し、次いで温水ですすぎ工程から成る。洗浄した容器は次いで処理溶液により120°F(49°C)において20秒間処理される。次いで被覆処理後の容器は冷水で15秒間すすぎ、さらに脱イオン水で5秒間すすいだ後に空気循環炉中で380°F(193°C)において5分間乾燥する。

実施例1

次の溶液組成物を調製した:

成分	濃度, ppm
H ₂ TiF ₆	168
Na ₂ H ₂ PO ₄	143
H ₂ C ₂ H ₄ O ₂	46
タンニン酸 ⁽¹⁾	50
NH ₄ HCO ₃	411
HNO ₃	588
pH	2.5

上記の溶試料を分別して、硝酸ハフニウムを種々の濃度で添加した。次いで清浄なアルミニウム容器を前記の処理手順に従って処理した。容器の外面を容器底部から切り離し、次いでイモント社 (Immont Corporation) 製の水性白色コートを、ひきおろし機 #10 により塗工し、次いで 400°F (204°C) で 3 分間、さらに 360°F (182°C) で 6 分間炉中で硬化した。

露出耐食試験およびペイント密着性試験の結果を表-1 表に示す。

第 1 表		
ハフニウム濃度	露出耐食試験 165°F (73.9°C) にかける 2 時間	水浸せきペイント 密着性試験
ppm	評点	はく離係
0	10	0
4	4	0
8	2	0
12	2	0
16	2	0
24	2	0
52	2	0

この実施例は僅かのハフニウム濃度により露出耐食抵抗性が著しく改善せられることを示している。ペイントの密着性に関してはなんらの影響も観察されなかつた。

実施例 2

次の組成の溶液を調製した：

成分	濃度, ppm
H ₂ O ₂	15
HF	17
アンモニウム	169
HNO ₃	299
pH	2.5

次いでアルミニウム罐を実施例 1 と同様に処理して、その表面上にハフニウム含有皮膜を形成させた。実施例 1 のように塗工した。165°F (73.9°C) にかける 2 時間の露出耐食試験ではなんらの腐の跡もなかつた (評点 10)。
露出耐食をペイント密着試験 (15 分) の結果では、はく離がみられなかつた。

耐酸薬品ノックした清浄な冷間圧延鋼板試験片を用いて操作により、同じ溶液で吹き付け塗工を行つたが明るい金色の密着性皮膜が得られ、もとのパネルに比べて優れた性能を示した。

実施例 3

次の成分を含む処理組成物を調製した：

成分	濃度, ppm
K ₂ TiF ₆	208
NH ₄ H ₂ PO ₄	61
ハフニウム硝酸塩と してのハフニウム	42
NH ₄ HCO ₃	434
HNO ₃	500
pH	2.9

アルミニウム罐を実施例 1 と同様に処理してその表面にハフニウム含有皮膜を形成させた。外装はゴムロールを用いてコート レッド インキ (Coke Red Ink, Acme Ink) を用いて上塗りした。次いで上塗りウニス (Clement Coverall P-550-G) をひきおろし機 #5 を用いて塗工した。次いで皮膜を水中で 385°F (196°C) で 5 分間、さらに 410°F (210°C) にかけて 5 分間硬化させた。内装面は食品衛生性ラツカー (Mobil S-6839-009) をひき

かるし棒 #20 を用いて上塗りし、410°F に
いて3分間静中で硬化した。155°F (68°C)
での 1 分間の露出耐食試験によれば上塗りな
しの露出部にはさびの発生は見られなかつた
(評点“1”)。ハフニウムを除外したものとは
同じ試験条件下でアルミニウム表面が金色に変
色した(評点“7”)。洗剤脱せきペイン1密
着性試験(30分)では優れた付着性を示した。

実施例 4

K_2ZrF_6 0.26 gm, 70% 硝酸 3.4 ml, 10 重量
炭酸アンモニウム 硝酸 2.6 gm を水に加えて 6 ml
にすることにより試験溶液 1 として表示した標
準比較溶液を調製した。6 ml 当たりそれぞれ 0.25
ppm, 0.5 ppm および 0.75 ppm のタンニンを添
加した同様の溶液を 6 ml 調製し、それぞれ試験溶
液 2 ~ 4 とした。試験溶液 1 ~ 4 はジルコニウ
ムイオン 15 ppm, ふつ化塩イオン 15.7 ppm,
硫酸塩イオン 55.5 ppm 相当量を含有し pH 約
2.5 であった。試験溶液 2 はタンニン酸 4.2 ppm 相
当量試験溶液 3 はタンニン酸 8.4 ppm 相当量を

のタンニンを含有試験溶液 2 ~ 4 はなんらの
変色をも示さないかまたはほとんど変色が無く
漸進的に受け入れられる皮膜を形成しているこ
とが分つた。

実施例 5

ジルコニウムイオン 1.275 ppm, ふつ化塩イ
オン 1.236 ppm, タンニン酸 0.75 ppm, 硫酸塩
イオン 1.245 ppm, はう素イオン 1.47 ppm およ
び混濁剤 ヴェルセネ (Versene) として市販され
ているエチレンジアミン四酢酸から成るヤレ
ート第 2.0.5 ppm を含み、pH 5 として表示した 6
ml の試験溶液を調製した。間に組成の同一溶液
に別して、6 ml 当たり 0.36 g の $NH_4H_2PO_4$ を添加し
て約 50 ppm のりん酸塩イオン濃度を与えるよ
うにし、これを試験溶液 6 と表示した。試験溶
液 5 および 6 のいずれも pH 3.78 であった。

前述の方法に従つて洗浄したアルミニウム
棒を 120°F (49°C) にいて 20 秒間、試験溶
液 5 および 6 より処理し、次いでこれらを乾
燥した。処理済みの容器表面を肉眼で観察して

含有し試験溶液 4 はタンニン酸 12.6 ppm 相当量
を含んでいた。

試験溶液 1 ~ 4 のそれぞれを前述の試験方法
に従つたアルミニウム容器の処理に用い、次い
で処理済み容器を TR-4 水溶液を用いて 165°F
(73.9°C) にいてそれぞれ 1 時間および 2 時
間腐食試験を行った。試験結果を第 2 表に示す。

第 2 表

TR-4 の腐食試験結果

試験溶液	タンニン酸 ppm	TR-4 試験評点	
		165°F (73.9°C) に 1 時間	165°F (73.9°C) に 2 時間
1	0	10	10
2	4.2	1	2
3	8.4	1	1
4	12.6	1	1

第 1 表に示した結果からタンニンを含まな
い標準比較試験溶液 1 は腐食試験中に暗い金色
に変色し評点 10 であった。一方で、極々の量

アルミニウム表面上の色を細かく観察し、つ
いて 1000°F (538°C) にいて 5 分間マツフ
ル試験にかけた。

試験溶液 5 により処理せられた容器は露部が
強く暗い青灰色を帯びた黄色を呈していたが、マ
ツフルから引き上げると濃黄褐色を示した。
一方で、試験溶液 6 で処理した容器は生成露部
の紫色が色別でまず、かつマツフルから引き
上げると強い金色を呈した。この試験結果は当
該発明の好ましい実施態様にしたがつてりん酸
塩イオンの一定量を添加することにより、処理
時間が長びいても露部の紫色がなく、同時にマ
ツフル試験にかけた露部の生成皮膜に現れて
もまた、品質管理上色消しするような変色を防
止することができるという利点を示している。
溶液 5 および 6 を用いた 20 秒の処理時間は処理
過剰と考えられ、かかる濃度および処理時間
では 10 秒程度で好ましい皮膜が得られる。

実施例 6

タンニン酸 4.16 ppm, りん酸塩イオン 10.05

ppm、銅イオン 5.4 ppm を含む水性の酸性試験溶液を調製し、5.0 ppm のハフニウムイオン濃度およびそのすべてがハフニウム成分と錯化物を形成している5.2 ppm 濃度の金ふつ化物を与えるような濃度でハフニウムふつ化物を添加し、これを試験溶液 7 とした。試験溶液 7 を分割し、分割部分別して一容量のふつ化水溶液を加え、表群のふつ化物濃度が次表に示すように 3.7 ないし 5 ppm になるような試験溶液 7.1 から 7.5 を調製した。

試験溶液 4	遊離ふつ化物, ppm
7.1	5.70
7.2	2.74
7.3	2.00
7.4	1.21
7.5	5.0

上記の試験溶液のそれぞれを、さらに分割し、それぞれの pH を特定量の重炭酸アンモニウムを加えて 5 種類の pH 水準の試験液、すなわち

表 3 續						
T.R. - 4 最適試験結果						
試験溶液 4	pH レベル					
溶液 7.1	2.1	2.5	3.0	3.5	4.0	
平均評点	5.5	7	7	5	2	
m v	+2.0	-9	-17	-27	-36	
溶液 7.2						
平均評点	7.5	5	6.5	1.5	1	
m v	+3.6	-2	-16	-24	-33	
溶液 7.3						
平均評点	9	9	9.5	4	8	
m v	+3.2	+5	-12	-21	-30	
溶液 7.4						
平均評点	8.6	3.5	5	1	5	
m v	+3.1	+2	-13	-20	-27	
溶液 7.5						
平均評点	1.0	9.5	1.0	2.5	1.0	
m v	+5.4	+11	-6	-17	-26	

図 2.1、2.5、3.0 および 4.0 を調製した。それぞれの pH を有するそれぞれの試験溶液は吹き付け塗布により 100°F (38°C) において 20 秒間アルミニウム容器の底部を乾燥するために用いた。次いで、各容器底部を T.R.-4 最適試験液により 1.65°F (73.9°C) において 30 分間処理し、次いで該容器底部の塗色を内視で観察した。これによる T.R.-4 試験結果を第 3 表に示したが、ここでは二つの別個の試料による濃度の平均評点およびそれぞれの試験液の遊離ふつ化物濃度の指標であるふつ化物イオン濃度による m.v. (ミリボルト) 読みを各操作群について表示した。

第 3 表の結果によれば pH 3.5 の下部に示したすべてのデータは実質的に許容できる範囲である評点 1 から 4 の範囲以内であった。pH 4.0 においては試験溶液 7.1 および 7.2 だけが満足な結果を与えた。pH 2.5 および 3.0 においては試験溶液 7.4 のみが好結果であった。pH 2.1 においてはこれらの試験溶液もこの程度および試験条件下では満足な結果が得られなかった。

実験例 7

ハフニウムイオンに相当するジルコニウムイオンの濃度を調いて 25.8 ppm のジルコニウムイオン濃度を与えられた以外は実験例 6 の試験溶液 7 と同じ成分を含有する試験溶液 4B に対して、実験例 6 に記載したと同様の試験方法を適用した。その他の要因に関して試験溶液 B は試験溶液 7 と全く同一であった。試験溶液 B はさらに遊離のふつ化物濃度の差により次のように 5 区分した。

試験溶液 No.	遊離ふつ化物, ppm
8.1	37.0
8.2	27.4
8.3	20.0
8.4	12.1
8.5	5.0

同時にそれぞれの試験溶液は電位線アノモニウムを用いて5種類の pH を有する試料を調整し、試験例 6 に述べたと全く同様な条件でアルミニウム電極上に沈み付け後、後工した容器の底面は試験例 6 のように TR-4 殺菌試験にかけ、その結果を第 4 表に示した。

第 4 表					
TR-4 殺菌試験結果					
試験溶液 No.	pH レベル				
	2.1	2.5	3.0	3.5	4.0
溶液 8.1					
平均評点	7	7	6	1	2
mV	+2.0	-6	-2.2	-3.0	-3.5
溶液 8.2					
平均評点	5	6	8.5	1.5	3
mV	+2.5	-5	-1.4	-2.0	-3.1
溶液 8.3					
平均評点	5	9	1.0	1	6
mV	+2.6	+1	-1.3	-2.5	-3.1
溶液 8.4					
平均評点	6.5	8	9	1.5	8
mV	+3.5	+5	-7	-1.8	-2.9
溶液 8.5					
平均評点	8	1.0	1.0	4	1.0
mV	+3.8	+7	-5	-1.6	-2.5

第 4 表に示されるように、操作試験溶液 8.1 から 8.5 のすべての pH レベル 3.5 においては TR-4 試験に合格した。操作試験溶液 8.1 および 8.2 では pH レベル 4.0 においてのみ満足な結果が得られた。pH レベル 2.1、2.5 および 3.0 においては、すべての操作試験溶液が TR-4 試験に不合格であった。

図 5 表および第 4 表に示した試験結果は種々の pH において溶液中に含有せられる約 100 ppm 濃度の一定リチウムイオンに対する遊離ふつ化物濃度の影響を表明しており、かつそれが TR-4 殺菌試験間の染色に及ぼす結果を示している。操作試験溶液を調整する特定の成分や処理温度および処理時間が変動するとそれに対して得られる結果も変動する。また同様に、遊離ふつ化物濃度の尺度としてのそれぞれの試験浴のミリボルトの値は、ある特定の値に対して常に適当な結果が得られるような好ましい調整範囲を示している。

試験例 8

この発明の実施態様に従って、りん酸塩イオンを含まず硝酸塩イオン 0.125 g/l、ほう素 0.015 g/l、金属イオン封鎖剤ホセレン (Versene) 0.02 g/l、アンモニウムイオン 0.04 g/l、タンニン酸 0.068 g/l およびふつ化ジルコニウムコリウム塩の十分量およびふつ化水素酸を含む、ジルコニウムイオン濃度 0.015 g/l、カリウムイオン 0.01 g/l およびふつ化物イオン 0.124 g/l を与えるような標準比較溶液を調整した。この比較試験溶液 9 の pH を重炭酸アンモニウムにより 3.7 ないし 3.8、平均 3.75 に調整した。この比較試験溶液 9 を 100 P (58°C) において 20 秒間アルミニウム電極上に沈み付け乾燥し、次いで 155 P (65°C) において 30 分間、TR-4 殺菌試験にかけ、露出割合および染色性を評価した。この TR-4 試験結果では評点 1 の染色の良質が得られた。しかしながら、比較試験溶液 9 は処理時間が過剰であるとアルミニウム電極上に褐色

を形成しやすく、同時にマツフル伊試験においても深く明瞭な色彩を容器上に生成せしめない。前記したように、りん酸塩イオンの一定量の添加により処理液が過剰であつても皮膜の着色を阻止し、かつ同時にマツフル伊試験においても深くかつ明瞭な金色を示すようになる。しかしながら同時に、かかるりん酸塩イオンの添加は多くの場合において従色を来してTR-4検査試験結果の評價を悪化する。

比容濃度9に対する異つた2種のりん酸イオン濃度の効果ならびに浴への追加的ジルコニウムおよび/またはふつ化物イオンの添加効果を評価するために試験浴液91ないし95を調製した。試験浴液91は試験浴液9と全く同様であるが、さらに25 ppmおよび100 ppmの追加的りん酸塩イオンを含有している。試験浴液92は試験浴液91と同一であるがさらにふつ化ジルコニウムカボウムR12 g/lを含有している。試験浴液93は91と同一であるがさらに試験浴液92と同じ濃度のジルコニウムイオ

ンを与えるために硝酸ジルコニウム水和物0.18 g/lを含有している。試験浴液94は試験浴液93と同一であるが、さらに試験浴液92中に加えられた追加のふつ化物イオンに等しい量の追加的な濃縮ふつ化物濃度を与えるようふつ化水素酸0.05 g/lを含有している。試験浴液95は試験浴液91と同一であるがさらに試験浴液94中に加えられたものに相当する100倍ふつ化水素酸0.05 g/lを含有する。

試験浴液91ないし95のそれぞれを、100°F(37.8°C)における20分間の吹き付け後処理によるアルミニウム容器の底部処理に用いた。次いで処理後の容器底面を、比較試験浴液9で処理した容器底面に対して適用した試験操作と全く同様に155°F(68.3°C)において50分間TR-4検査試験を行った。TR-4試験結果ならびに遊離ふつ化物イオン濃度の尺度としてのミリベール読みを第5表に示した。

第 5 表
TR-4 検査試験結果

試験浴液		りん酸塩イオン濃度, ppm	
浴液 9		25 ppm	100 ppm
平均評点	1		
m v	~ B		
浴液 91			
平均評点		8.5	8
m v		-7	-11
浴液 92			
平均評点		3	6.5
m v		-16	-25
浴液 93			
平均評点		10	10
m v		+14	+14
浴液 94			
平均評点		5.5	5.5
m v		+1	-9
浴液 95			
平均評点		2	4.5
m v		+40	-35

第5表の結果から明らかのように標準試験浴液9中への25 ppmおよび100 ppmのりん酸塩イオンの添加は、試験浴液91の評点が約8となり、容器底面の着色に関して不満足な結果になることが分つた。かかる浴液に対してジルコニウムおよびふつ化物イオンを追加的に添加することは試験浴液92について得られた試験結果から明瞭なように、りん酸塩イオン25 ppm、水素においてはTR-4試験結果について改良効果が認められるが、100 ppmのりん酸塩イオン濃度においては平均評点が6.5であり不恰格になる。試験浴液92中に添加したジルコニウムイオンの追加量に相当するジルコニウムイオンを添加した場合には、試験浴液93の結果から分るとおり平均評点は10であつていずれも不恰格であつた。一方で、硝酸ジルコニウムと共に遊離のふつ化物をさらに添加すると試験浴液94の結果から分るとおりりん酸塩イオン水準25 ppmにおいて平均評点3.5、およびりん酸塩イオン水準100 ppmにおいて評点5.5が得られ舊しい

改良結果を示した。遊離のふつ化物のみの参加は試験濃度 25 から尙らかなようにりん酸塩イオン濃度 25 ppm における平均評点が 2 であり、より高濃度のりん酸塩イオンにおける評点は 4.5 であり、著しく満足な TR-4 試験結果が得られた。

これらの実験結果は処理済みアルミニウム表面の TR-4 殺菌試験におけるりん酸塩イオンの着色効果を防止するために、一定濃度の遊離ふつ化物をりん酸塩イオン含有処理液中に添加する必要性を裏証している。試験溶液 25 の苛性組成のミリボルト読み-40 は遊離ふつ化物質濃度に関して TR-4 殺菌試験に十分合格しうるような皮膜を形成せしめるための指標を提供している。このミリボルト読みはりん酸塩イオンを含まずその大部分が溶液中のジルコニウムイオンとリンを形成しているふつ化物イオンを含有する比較試験溶液 9 のミリボルト読み-8 に相当する。

実施例 9

タンニン酸濃度と、好適な TR-4 試験結果を

示す皮膜を形成せしめるための処理時間との相関関係をこの実施例の試験溶液により示した。ジルコニウムイオン 25 ppm、ふつ化物イオン 138.9 ppm、りん酸塩イオン 25 ppm、硫酸塩イオン 124.5 ppm、ほう素 14.7 ppm およびベルセン (Versene、エチレンジアミン 4 酢酸塩イオン封鎖剤) 19.5 ppm を含む比較試験溶液 10 を調製した。浴の pH を 3.7 に調整した。この比較溶液 10 中に種々の量のタンニン酸を加えて一連の試験溶液を調製した。試験溶液 10.1、10.2、10.3、10.4 はそれぞれの濃度において 17 ppm、33 ppm、50 ppm および 66 ppm のタンニン酸を含んでいた。

試験溶液 10 ないし 10.4 を用いて、溶液温度 115°F (46°C) において吹き付け塗りによりアルミウム鋼をそれぞれ 10 秒および 20 秒の処理時間で処理した。処理後、塗装容器を冷水で 15 秒間、さらに脱イオン水で 5 秒間すすいで 38.0°F (19.8°C) において 5 分間炉中で乾燥した。それぞれの処理済みアルミニウム容器を 165°F

(73.9°C) において 30 分間 TR-4 試験にかけた。この結果を第 6 表に示す。

第 6 表
TR-4 殺菌試験結果

試験溶液	タンニン酸濃度 ppm	TR-4 評点	
		10 秒	20 秒
10	0	9	8
10.1	17	5	1
10.2	33	1	1
10.3	50	1	1
10.4	66	1	1

第 6 表に記述の結果から、タンニン酸を含まない試験溶液 10 は TR-4 試験の 10 秒および 20 秒にかいていずれも著しく着色しその評点が不合格になることが分る。試験溶液 10.1 で示されるように 17 ppm のみのタンニン酸濃度においては、20 秒の処理時間における TR-4 試験結果では皮膚の着色が認められないが、この同じ溶液でも僅か 10 秒の処理時間では評

点 5 であつて不合格であつた。それ以上のタンニン酸濃度である試験溶液 10.2、10.3 および 10.4 では TR-4 試験における着色は無かつた。以上のデータは操作浴中のタンニン酸成分の有効性を裏証するものであり、極めて低濃度に含まれる場合でも著しい改良結果を示すが、より高濃度において得られる TR-4 試験結果に対応する皮膜を生成せしめるためには、実質的により長時間を必要とする事象を示している。

例 9 上、操作浴は水噴射した際に噴流の最終操作濃度にならうような量の各種の成分を適量含むミクシアップ用濃液を用いることにより調製する。浴ミクシアップ用濃液の使用濃度範囲および好ましい濃度範囲を第 7 表に示す。

第 7 表
メタアツプ用濃縮液

成 分	濃 度	好ましい範囲
Zn および または Hf	0.01 - 2.0	0.15 - 0.25
P ³⁺	0.0355 - 2.1	0.5 - 0.9
NO ₃ ⁻	0.025 - 5.0	0.55 - 0.65
PO ₄	0.009 - 1.8	0.13 - 0.23
ほう素	0.00295 - 0.59	0.04 - 0.08
EDTA	0.0339 - 0.78	0.06 - 0.1
タンニン酸	0.0135 - 2.7	0.2 - 0.35
NH ₃	0.0125 - 2.5	0.2 - 0.3

通常このメタアツプ用濃縮液は1部の濃縮液と39部の水を用いて濃縮液2.5%を含むする操作液を生成せしめるような濃度である。ジルコニウムおよびハフニウムイオンはふつ化ジルコニウムカリウムおよびハフニウムふつ化物の形で添加するのが好ましく、それぞれは同時に若干のふつ化酸素イオンを前中に供給である。

多量にアンモニア0.25%を含むする。かかる濃縮物を酸イオン水により希釈した場合のpHは約3である。希釈後の操作液中のジルコニウムイオン濃度は約50 ppmである。

同様に形成成分含有濃縮液であつて、希釈せずに直接溶液中に添加して溶液成分を供給できるような濃縮液もまた同様に濃縮できる。

ここに記載した発明は上記した利益ならびに進歩性を達成するために十分に考慮せられたものであるが、この発明の精神から逸脱することなく各種の変更、変型および変換がなし得ることは明らかであろう。

特許出 発 人 フツカー・ケミカルズ・アンド・
ブラダツタス・コーポレーション

代 理 人 秋 元 輝 雄

国 家 公 報 不 公 開

残余のふつ化酸素濃度はふつ化水素酸ならびにふつ化ほう素酸(HBP₃)の49%水溶液の形態で導入するのが好ましい。りん酸塩イオンはモノアモニウムりん酸塩の形態において導入するのが好ましく、かつ第7表に示されたアンモニウムイオンは通常 pH調節のために用いた水酸化アンモニウムに起因する。タンニン酸成分はタンニン酸の重塩相当成分を与えうるタンニン抽出物として導入しうる。EDTA または それに相当する錯化剤または金属イオン錯化剤を添加すると非常に効果があり、その量は操作液を調整するために用いた水道水の硬度に左右せられる。金属イオン錯化剤はメタアツプ水中に存在するカルシウム、マグネシウム、鉄等のイオン類を錯化するのに有効である。

最終濃度2.5%へ希釈するのに最も適したメタアツプ濃縮液はジルコニウムイオン0.2%、金ふつ化物イオン0.71%、銅錯塩イオン0.5%、りん酸塩イオン0.18%、ほう素588 ppm、EDTA (Versene) 0.078%、タンニン酸0.57

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 56 年特許願第 109929 号(特開昭
57-41377 号 昭和 57 年 3 月 8 日
発行 公開特許公報 57-414 号掲載)につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があ
るので下記のとおり掲載する。 3(4)

Inventor	発明者	特許庁長官
C23F 7/00	7511-4K	
B05D 3/10	7048-4F	

手続補正書

昭和 58 年 3 月 22 日

特許庁長官 殿

(特許庁審査官 殿)

1. 事件の表示

昭和 56 年 特 許 願 第 109929 号

2. 発明の名称

被覆組成物および被覆方法

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

氏名(名称) フウカー・ケミカルズ・アンド・

アライアンス・コーポレーション

4. 代理人

住 所 東京都港区南青山一丁目1番1号

〒107 電話 475-1501(代)

氏名 (6222) 弁護士 秋 元 輝

住 所 同 所

氏名 (1515) 弁護士 秋 元 不二

5. 補正命令の日付(自発)

(発出日) 昭和 年 月 日

6. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の項

7. 補正の内容

特許請求の範囲を別紙のとおり補正する。

2. 特許請求の範囲

- (1) 水により希釈して金属表面処理用操作液を調製するための水性被覆液であって、ハフニウム、ジルコニウムおよびこれらの混合物から成る原料から選択せられる金属イオン 0.1ないし 2%、ふつ化物イオン 0.0355 ないし 7.1%、硝酸塩イオン 0.025ないし 5%、りん酸塩イオン 0.009 ないし 1.8%、ほう素 0.00205ないし 0.59 %、EDTA 0.0039 ないし 0.78 %、タンニン酸として計算したタンニン化合物 0.0135 ないし 2.7%およびアンモニア 0.125ないし 7.3%を重量基準において含有する水性溶液から成る被覆液。
- (2) 該金属イオン 0.15 ないし 0.25 %、ふつ化物イオン 0.5ないし 0.9%、硝酸塩イオン 0.35 ないし 0.55 %、りん酸塩イオン 0.13 ないし 0.23 %、ほう素 0.04 ないし 0.08 %、EDTA 0.06 ないし 0.1%、タンニン化合物 0.2ないし 0.35 %およ

びアンモニア 0.2ないし 0.3%を含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の水性被覆液。

(3) 該金属イオン 0.2%、ふつ化物イオン

0.71 %、硝酸塩イオン 0.5%、りん酸塩イオン 0.18 %、ほう素 0.0568 %、

EDTA 0.078%、タンニン化合物 0.57 %およびアンモニア 0.25 %を含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の水性被覆液。

(4) 該金属イオンがジルコニウムから成ることを特徴とする特許請求の範囲第3項に記載の被覆液。

(5) 水で希釈して金属表面処理用の操作液を形成せしめるための水性被覆液であって、重量%基準でハフニウム、ジルコニウムおよびこれらの混合物から成る原料から選択せられた金属イオン 0.1ないし 2%、ふつ化物イオン 0.0355 ないし 7.1%およびタンニン酸として計算したタンニン化合物

- 0.0135 ないし 2.7% を含有する水溶液から成る濃縮液。
- (6) さらに硫酸塩イオン 0.025 ないし 5% を含有することを特徴とする特許請求の範囲第 5 項に記載の濃縮液。
- (7) さらにりん酸塩イオン 0.009 ないし 1.8% を含有することを特徴とする特許請求の範囲第 5 項に記載の濃縮液。
- (8) さらにほう素 0.00295 ないし 0.59 % を含有することを特徴とする特許請求の範囲第 5 項に記載の濃縮液。
- (9) さらに金属イオン封鎖剤を 0.0039 ないし 0.78 % を含有することを特徴とする特許請求の範囲第 5 項に記載の濃縮液。
- (10) 該金属イオン封鎖剤が EDTA であることを特徴とする特許請求の範囲第 9 項に記載の濃縮液。
- (11) さらにアンモニウム 0.125 ないし 2.5% を含有することを特徴とする特許請求の範囲第 5 項に記載の濃縮液。

の組成物。

- (17) 追加的に、りん酸塩イオンが 10 ないし 200 ppm の量で含有せられることを特徴とする特許請求の範囲第 12 項に記載の組成物。
- (18) 該りん酸塩イオンが 25 ないし 750 ppm の量で含有せられることを特徴とする特許請求の範囲第 17 項に記載の組成物。
- (19) 該りん酸塩イオンが 45 ないし 550 ppm の量で含有せられることを特徴とする特許請求の範囲第 17 項に記載の組成物。
- (20) ジルコニウム 50ppm、全ふつ化物 180ppm、タンニン酸としての重量基準 70ppm のタンニン、りん酸塩イオン 50ppm を含有し、組成物の pH が 3 ないし 4.5 であることを特徴とする組成物。
- (21) 金属表面を、pH 5 以下であり、ジルコニウム、ふつ化物および植物性タンニンを少くともそれぞれ 1ppm の量において、かつ金属表面と接触せしめた際に金属表面に耐食性を付与せしめるに十分な量において溶解

- (12) pH 5 以下であり、ジルコニウム、ふつ化物および植物性タンニンを少くともそれぞれ 1ppm の量において、かつ金属表面と接触せしめた際に金属表面に耐食性を付与せしめるに十分な量において溶解している酸性の水状でクロムを含まない組成物。
- (13) 該ジルコニウムが 4 ないし 100ppm の量において含有せられることを特徴とする特許請求の範囲第 12 項に記載の組成物。
- (14) 該ふつ化物が F : Zr 重量比において少くとも 1.25 : 1 の比率において含有せられることを特徴とする特許請求の範囲第 12 項に記載の組成物。
- (15) 該タンニンがタンニン酸としての重量基準で少くとも 250ppm の量において含有せられることを特徴とする特許請求の範囲第 12 項に記載の組成物。
- (16) 該タンニンがタンニン酸としての重量基準で 500ppm 以下の量で含有せられることを特徴とする特許請求の範囲第 12 項に記載

している酸性の水状でクロムを含まない組成物、あるいはジルコニウム 50ppm、全ふつ化物 180ppm、タンニン酸としての重量基準 70ppm のタンニン、りん酸塩イオン 50ppm を含有し、組成物の pH が 3 ないし 4.5 である組成物と所望の役職を生成せしめるに十分な濃度および時間にわたって接触せしめる工程から成る耐食改良生成方法。